

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-279650

(43)Date of publication of application : 04.10.1994

(51)Int.Cl. C08L 53/02
C08K 5/13

(21)Application number : 03-027676

(71)Applicant : NIPPON ERASUTOMAA KK

(22)Date of filing : 30.01.1991

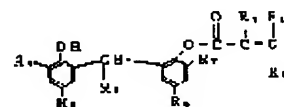
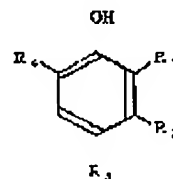
(72)Inventor : YAMAZAKI HIDEKI
INOKI YOSHIHIRO

(54) BLOCK COPOLYMER COMPOSITION HAVING EXCELLENT THERMAL STABILITY AND COLOR CHANGE RESISTANCE DURING LONG-TERM STORAGE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject composition having excellent thermal stability and color change resistance during long-term storage by blending a block copolymer comprising a monoalkenyl aromatic compound and a conjugated diene with specific two kinds of phenolic stabilizers.

CONSTITUTION: (A) 100 pts.wt. of a block copolymer comprising a polymer segment consisting essentially of a monoalkenyl aromatic compound and a polymer segment consisting essentially of a conjugated diene, having 5-95wt.% of a monoalkenyl aromatic compound content or a mixture of the copolymer, a thermoplastic resin and/or a rubber-like polymer are blended with (B) 0.005-0.2 pt.wt. of a phenolic stabilizer of formula I [R1 and R3 are CH2-S-R5 (R5 is 1-18C alkyl); R2 is H or methyl; R4 is 1-8C alkyl or 5-12C cycloalkyl] and (C) 0.05-2 pts.wt. of a stabilizer selected from phenolic compounds of formula II and formula III (R6 is R5; R7 is tert-amyl, cyclohexyl, etc.; R8 to R11 are H or 1-18C alkyl) to give the objective composition.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.12.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3125798

[Date of registration] 02.11.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-279650

(43)公開日 平成6年(1994)10月4日

(51)Int.Cl.⁵

C 0 8 L 53/02

C 0 8 K 5/13

識別記号

L L W

庁内整理番号

7308-4 J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 12 頁)

(21)出願番号

特願平3-27676

(22)出願日

平成3年(1991)1月30日

(71)出願人 000228109

日本エラストマー株式会社

東京都千代田区有楽町1丁目1番2号

(72)発明者 山崎 英樹

大分県大分市大字中ノ洲2番地 日本エラ

ストマー株式会社大分工場内

(72)発明者 猪木 義弘

大分県大分市大字中ノ洲2番地 日本エラ

ストマー株式会社大分工場内

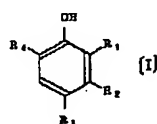
(74)代理人 弁理士 清水 猛 (外1名)

(54)【発明の名称】 熱安定性及び長期貯蔵時の耐変色性に優れたブロック共重合体組成物

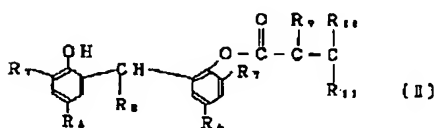
(57)【要約】

〔構成〕

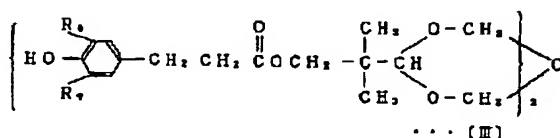
〔化1〕



〔化2〕



又は、



上記フェノール系化合物の組合せ〔I〕,〔II〕,〔III〕の何れかを含有するブロック共重合体組成物。

物。

〔効果〕 このブロック共重合体組成物は長期貯蔵時に変色することがなく、熱安定性に優れていて、熱可塑性樹脂の改質材、粘接着剤も素材など数多くの用途に有用な素材である。

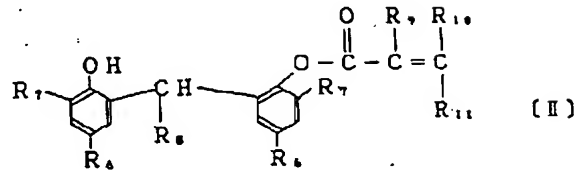
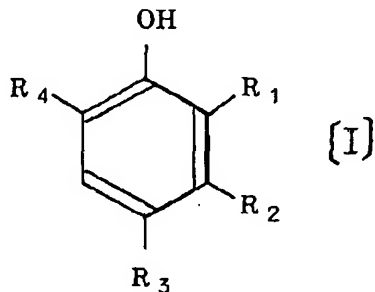
【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 少なくとも1個のモノアルケニル芳香族化合物を主とする重合体セグメントと少なくとも1個の共役ジエンを主とする重合体セグメントを有し、モノアルケニル芳香族化合物含有量が5～95重量%であるブロック共重合体または該ブロック共重合体と熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体との混合物、

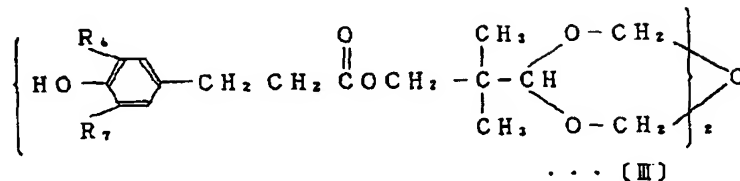
・・・100重量部

(b) 下記一般式で示されるフェノール系化合物である安定剤、・・・0.005～0.2重量部

【化1】



又は、



(上式において、 R_6 は炭素原子数1～18のアルキル基であり、 R_7 はtert-ブチル基又はtert-アミル基又はシクロヘキシル基であり、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 及び R_{11} は同一又は異なり、そして各々、水素原子又は炭素原子数1～18のアルキル基を示す。) からなることを特徴とする、熱安定性及び長期貯蔵時の耐変色性に優れたブロック共重合体組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、モノアルケニル芳香族化合物と共役ジエンからなるブロック共重合体又は該ブロック共重合体と熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体との混合物と、特定のフェノール系安定剤とから成る熱安定性及び長期貯蔵時の耐黄変性に優れたブロック共重合体組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 モノアルケニル芳香族炭化水素と共役ジ

(式中、 R_1 及び R_3 は $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{R}_5$ であり、 R_5 は炭素原子数1～18のアルキル基を表す。 R_2 は水素原子又はメチル基を表す。 R_4 は炭素原子数1～8のアルキル基又は炭素原子数5～12のシクロアルキル基を表す。)

(c) 下記一般式 [I I] , [I I I] で示されるフェノール系化合物から選ばれる少なくとも1種の安定剤、・・・0.05～2.0重量部

【化2】

エンからなるブロック共重合体は、比較的モノアルケニル芳香族炭化水素含有量が少ない場合、加硫をしなくても加硫された天然ゴム或いは合成ゴムと同様の弾性を常温にて有し、しかも高温で熱可塑性樹脂と同様の加工性を有することから、履物、プラスチック改質、アスファルト、粘接着剤分野等で広く利用されている。

【0003】 また、比較的モノアルケニル芳香族炭化水素含有量が多い場合には、透明で耐衝撃性に優れた熱可塑性樹脂が得られることから、食品包装容器分野を中心に、近年その使用量が増加すると同時に、用途も多様化しつつある。しかしながら、モノアルケニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなるブロック共重合体は、分子中に炭素-炭素二重結合を有するために熱安定性に劣り、ブロック共重合体自身の特性、例えば弾性的な特性、接着性、耐衝撃性の改良効果が十分発揮できないという問題を有している。従って、かかるブロック共重合体の熱安定性を改良するために、フェノール系安定剤、リン系

安定剤、イオウ系安定剤等が使用されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】例えば、最も広く使用されているフェノール系安定剤であるBHT（2，6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール）の場合、比較的高い酸化防止機能と耐熱性を持つものの、成形加工温度が高い場合、或いは成形加工時間が長い場合には、揮散しやすいことなどにより多量に使用する必要があった。また、ブロック共重合体組成物の貯蔵時に、該組成物を黄変させるなどの問題があった。

【0005】一方、リン系安定剤やイオウ系安定剤を2次安定剤として組み合わせて使用した場合も熱安定化効果は改善されるものの、リン系安定剤は加水分解の問題があったり、イオウ系安定剤は、高温加熱下での比較的高い条件では、着色しやすい場合や、臭気が出る場合があり、安定した効果を得にくいなどの問題があった。他の安定剤についても、同様な問題が発生しており、これらの熱安定化効果や長期貯蔵時の耐変色性は未だ充分ではなかった。

【0006】以上のように、従来の安定剤では単独で使用しても、数種を組み合わせ使用しても、その熱安定化効果や長期貯蔵時の耐変色性には限度があった。従って、使用する産業分野によっては、このような点で満足すべき製品を得ることができず、長期貯蔵時の耐変色性に優れ、かつ高い熱安定性能を有するブロック共重合体組成物が長く望まれていた。

【0007】

【課題を解決するための手段】こうした現状において、本発明者らは、色調や熱安定性、例えば、長期貯蔵時にも変色しにくく、高温加熱下における物性の安定性に優れ、ゲル状物質の発生を抑制する効果が高い等のブロック共重合体組成物を得る方法について検討した結果、特定のフェノール系化合物を組み合わせることにより、熱

安定性及び長期貯蔵時の耐変色性に優れたブロック共重合体組成物を得ることができることを見出し、本発明に至った。

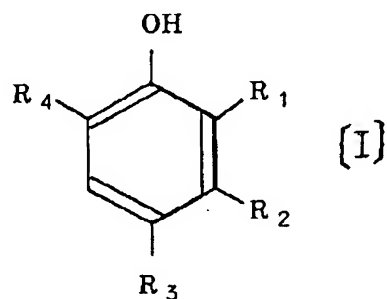
【0008】即ち、本発明は；

(a) 少なくとも1個のモノアルケニル芳香族化合物を主とする重合体セグメントと少なくとも1個の共役ジエンを主とする重合体セグメントを有し、モノアルケニル芳香族化合物含有量が5～95重量%であるブロック共重合体または該ブロック共重合体と熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体との混合物、・・・100重量部

(b) 下記一般式で示されるフェノール系化合物である安定剤、・・・0.005～0.2重量部

【0009】

【化1】

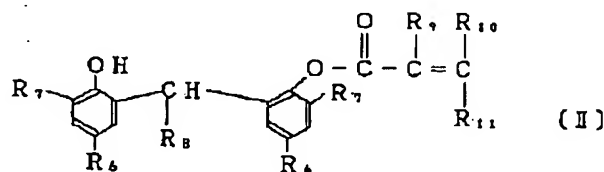


【0010】（式中、 R_1 及び R_3 は $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{R}_5$ であり、 R_5 は炭素原子数1～18のアルキル基を表す。 R_2 は水素原子又はメチル基を表す。 R_4 は炭素原子数1～8のアルキル基又は炭素原子数5～12のシクロアルキル基を表す。）

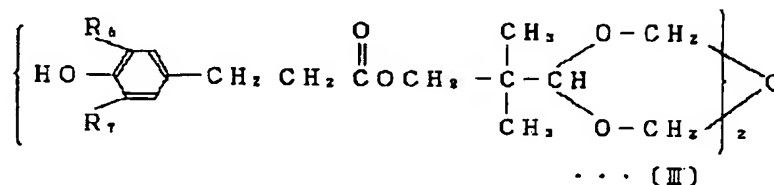
(c) 下記一般式 [II]、[III] で示されるフェノール系化合物から選ばれる少なくとも1種の安定剤、・・・0.05～2.0重量部

【0011】

【化2】



又は、



【0012】（上式において、 R_6 は炭素原子数1～18のアルキル基であり、 R_7 はtert-ブチル基又はtert-アミル基又はシクロヘキシル基であり、

R_8 、 R_9 、 R_{10} 及び R_{11} は同一又は異なり、そして各々、水素原子又は炭素原子数1～18のアルキル基を示す。）からなることを特徴とする、熱安定性及び長期貯

歳時の耐変色性に優れたブロック共重合体に関する。以下本発明を詳細に説明する。

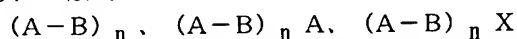
【0013】本発明で使用されるブロック共重合体は、少なくとも1個のモノアルケニル芳香族化合物を主とする重合体セグメントと少なくとも1個の共役ジエンを主とする重合体セグメントを有し、モノアルケニル芳香族化合物含有量が5～95重量%、好ましくは10～90重量%であるブロック共重合体または該ブロック共重合体と熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体の混合物である。

【0014】かかるブロック共重合体は、モノアルケニル芳香族化合物の含有量が60重量%以下、好ましくは55重量%以下の場合は熱可塑性弾性体としての特性を示し、モノアルケニル芳香族化合物の含有量が60重量%を超える場合、好ましくは65重量%以上の場合には熱可塑性樹脂としての特性を示す。モノアルケニル芳香族化合物含有量が5重量%未満である場合、該ブロック共重合体は熱可塑性弾性体として好ましい特性である引張強度等の機械的物性が劣り、また、95重量%以上の場合には、熱可塑性樹脂として好ましい特性である耐衝撃性等の機械的強度に劣る。

【0015】ここで使用されるモノアルケニル芳香族化合物としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-tert-ブチルスチレンなどの単量体が挙げられ、中でもスチレンが好ましい。これらの単量体は単独で使用しても、2種以上の併用で使用してもよい。

【0016】一方、共役ジエンとしては、例えば1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエンなどの単量体が挙げられ、中でも1,3-ブタジエン及びイソプレンが好ましい。これらの単量体は、単独で使用しても2種以上の併用で使用してもよい。

【0017】本発明で使用されるブロック共重合体は、次の一般式：



(式中、Aはモノアルケニル芳香族化合物を主とする重合体ブロックであり、Bは共役ジエン化合物重合体もしくは共役ジエンを主とする重合体ブロックであり、Xは例えば四塩化ケイ素、四塩化スズ、ビスフェノール型エポキシ化合物、エポキシ大豆油、ポリハロゲン化炭化水素、カルボン酸エステルなどのカップリング剤の残基又は多官能有機リチウム化合物等の残基を示す。nは1以上の整数である。)で示されるモノアルケニル芳香族化合物と共役ジエンからなるブロック共重合体である。

【0018】また、モノアルケニル芳香族化合物を主とする重合体ブロックとは、モノアルケニル芳香族化合物単独重合体ブロック又はモノアルケニル芳香族化合物50重量%を超えて含有するモノアルケニル芳香族化合物

共役ジエン共重合体ブロックを示す。共役ジエンを主とする重合体ブロックとは、共役ジエン単独重合体ブロック又は共役ジエン50重量%を超えて含有する共役ジエン-モノアルケニル芳香族化合物共重合体ブロックを示す。

【0019】共重合体ブロック中のモノアルケニル芳香族炭化水素は均一に分布しても又不均一(テーパー状)に分布してもよい。均一に分布した部分及び／又は不均一に分布した部分は各ブロックに複数個共存してもよい。また、本発明で使用するブロック共重合体は上記一般式で表されるブロック共重合体の任意の混合物でもよい。

【0020】本発明で使用されるブロック共重合体の数平均分子量は、10,000～1,000,000、好ましくは、20,000～800,000である。数平均分子量が10,000未満では、引張強度等で示される機械的物性が低下して好ましくない。又、数平均分子量が1,000,000を超えると粘度が高すぎて、各種用途、例えば、粘接着剤や履物などの素材として配合した際に分散不良や加工性が低下して好ましくない。

【0021】前記一般式(A-B)_n、(A-B)_nA、(A-B)_nXで示されるブロック共重合体は、シクロヘキサン、ベンゼン、*n*-ヘキサン等の不活性炭化水素溶剤中、*n*-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、イソプロピルリチウム、フェニルリチウム等、或いは特開昭58-136603号公報に記載しているような有機リチウム化合物を開始剤とする、いわゆるアニオン重合法によって得られる。

【0022】例えば、ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレンで示されるA-B-A構造のブロック共重合体を得る場合に、窒素等の不活性気体雰囲気下、シクロヘキサン等の上記不活性溶剤に混合したスチレンモノマーに、所定量の*n*-ブチルリチウム等の有機リチウム開始剤を添加してポリスチレンブロックを形成させ、次いで、ブタジエンモノマー混合溶剤を添加してポリスチレン-ポリブタジエン2型ポリマーを形成させる。その後、更にスチレンモノマーを添加して、目的とするA-B-A構造の3型ブロック共重合体を得る方法がある。

【0023】その他、上記2型ブロックポリマーを形成させた後、四塩化ケイ素等のカップリング剤を添加して、(A-B)_nX構造のブロック共重合体を得ることも可能である。また、場合によっては、重合系中にテトラヒドロフラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラメチルエチレンジアミンなどのいわゆる極性化合物を添加しても構わない。該ブロック共重合体の製造方法は、目的とする重合体に応じて種々の方法を用いればよく、特に限定されるものではない。

【0024】本発明の組成物は、前記ブロック共重合体100重量部当たり前記一般式(1)で示されるフェノール系化合物0.005～0.2重量部を配合すること

を特徴とする。前記一般式〔I〕の配合量が0.005重量部未満では、安定化の効果が小さく、前記一般式〔I I〕、〔I I I〕で示されるフェノール化合物との併用効果も低下する。また、配合量が0.2重量部を越えると、高温で長時間加熱した際に、該ブロック共重合体組成物の着色が激しくなり好ましくない。より好ましい配合量は0.01~0.1重量部、更に好ましくは0.02~0.05重量部である。

【0025】本発明に使用される一般式〔I〕で示される化合物において、置換基 R_1 及び R_3 としては、 $-CH_2-S-R_5$ で示され、 R_5 が炭素原子数1~18のアルキル基であり、好ましくは n -オクチル基又は n -ドデシル基である。置換基 R_2 はメチル基か水素原子であり、置換基 R_4 がメチル基以外のときはメチル基を表す。

【0026】炭素原子1~8としての置換基 R_4 は、メチル基、エチル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基等が挙げられるが、好ましくは、メチル基、又は $tert$ -ブチル基である。炭素原子5~12のシクロアルキル基としての置換基 R_4 は、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロブチル基、シクロオキシル基等が挙げられるが、好ましくはシクロヘキシル基である。一般式〔I〕で示されるフェノール系化合物の具体例としては、2,4-ビス(n -オクチルチオメチル)-6-メチルフェノール、2,4-ビス(n -ドデシルチオメチル)-6-メチルフェノール、2,4-ビス(フェニルチオメチル)-3-メチル-6- $tert$ -ブチルフェノールなどが挙げられる。最も好ましくは、2,4-ビス(n -オクチルチオメチル)-6-メチルフェノールである。

【0027】更に、本発明の組成物は、前記一般式〔I I〕、〔I I I〕で示されるフェノール系化合物から選ばれる少なくとも1種の安定剤0.05~2.0重量部、好ましくは0.1~1.5重量部、更に好ましくは0.2~1.0重量部配合することを必須とする。前記一般式〔I I〕、〔I I I〕で示されるフェノール系化合物から選ばれる少なくとも1種の安定剤の配合量が0.05重量部未満では安定化効果が小さく、前記一般式〔I〕との併用効果も小さい。また、配合量が2.0重量部を越えても熱安定化への影響は実質上効果がなく、不必要な添加は経済的にも不利である。より好ましい配合量は0.1~1.5重量部、更に好ましくは0.2~1.0重量部である。

【0028】一般式〔I I〕、〔I I I〕で示されるフェノール系化合物の具体例としては、2- $tert$ -アミル-6-[1-(3,5-ジ- $tert$ -アミル-2-ヒドロキシフェニル)エチル]-4- $tert$ -アミルフェニルアクリレート、2- $tert$ -ブチル-6-(3'- $tert$ -ブチル-5'-メチル-2'-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、

2,4-ジ- $tert$ -ブチル-6-(3',5'-ジ- $tert$ -ブチル-2'-ヒドロキシベンジル)フェニルアクリレート、2,2'-エチリデン-4,6-ジ- $tert$ -ブチルフェノール-(4',6'-ジ- $tert$ -ブチルフェニルアクリレート)、3,9-ビス{2-[3-(3- $tert$ -ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]-1,1-ジ-メチルエチル}2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカンなどが挙げられる。

【0029】本発明の組成物は、前記一般式〔I〕で示されるフェノール系化合物と前記一般式〔I I〕及び/又は〔I I I〕で示されるフェノール系化合物を配合してなることを必須とするが、使用用途においてリン系化合物を配合しても問題がなければ、リン系化合物を本発明の組成物に0.1~2.0重量部配合し組み合わせることにより、さらに熱安定性の改善及び変色を図ることができて好ましい。

【0030】そのようなリン系化合物の具体例としては、トリス(ノニルフェニル)フォスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス(オクタデシルフォスファイト)、トリス(2,4-ジ- $tert$ -ブチルフェニル)フォスファイトなどが挙げられる。

【0031】更に、場合によっては、本発明の組成物にイオウ系化合物である安定剤、ベンゾトリアゾール系化合物などの紫外線吸収剤やヒンダードアミン系化合物などの光安定剤から選ばれる少なくとも1種を配合してもよい。イオウ系化合物の具体例としては、ペンタエリスツール-テトラキス-(β -ラウリル-チオ-プロピオネート)、ジラウリル-3,3'-チオジプロピオネート、ジミリスチル-3,3'-チオジプロピオネート、ジステアリル-3,3'-チオジプロピオネートなどが挙げられる。かかるイオウ系化合物を本発明の組成物に組み合わせることにより熱安定性の改善をはかることもできる。

【0032】ベンゾトリアゾール系化合物やヒンダードアミン系化合物の具体例としては、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'- $tert$ -オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ- $tert$ -ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ- $tert$ -ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'- $tert$ -ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾールなどのベンゾトリアゾール系化合物や

【0033】ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、コハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン重縮合物、ポリ[(6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)イミノ-

1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル) [(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) イミノ] ヘキサメチレン [(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) イミノ] などのヒンダードアミン系化合物が挙げられる。

【0034】かかるベンゾトリアゾール系化合物やヒンダードアミン系化合物等を本発明の組成物に組み合わせることにより、その耐光性を一層改善することができる。本発明の組成物は、前述の方法で得られたブロック共重合体リビング溶液を水、アルコール、酸等の適当な失活剤で失活後、前記一般式〔I〕で示される化合物と前記一般式〔II〕及び／又は〔III〕のフェノール系化合物の所定量を全量添加し、或いは該溶液に直接全量を添加し、均一に分散させた後、スチームストリッピングや熱ロールなどで溶媒除去して得ることができる。

【0035】或いは、前記ブロック共重合体溶液に一般式〔I〕と〔II〕及び／又は〔III〕のフェノール系化合物の一部を添加し、上記の方法で固形のブロック共重合体組成物を得た後、更に、ロール、バンバリーミキサー、ニーダー、押出機等の混練機を用いて、残量を添加混合する方法によっても得ることができる。これら化合物（安定剤）の配合方法は特に制限されるものでなく、上記以外の方法であってもよく、状況に応じて適当な方法を用いればよい。リン系化合物、イオウ系化合物、紫外線吸収剤及び光安定剤の配合方法についても同様である。

【0036】本発明のブロック共重合体組成物は、ポリスチレン、耐衝撃性ポリスチレンなどのポリスチレン系樹脂、ABS樹脂、その他エンジニアリング樹脂などとブレンドして使用することも可能であり、更にポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂とブレンドして使用することも可能である。また、該ブロック共重合体組成物は、粘着付与剤樹脂やオイルと配合してなるホットメルト粘着剤基材としても、更に、ストレートアスファルト、ブローンアスファルト等とブレンドしても好適に使用することができる。

【0037】本発明のブロック共重合体組成物は、場合に応じて上記以外の軟化剤、補強剤、難燃剤、発泡剤、可塑剤、着色剤等の添加剤を加えることも可能である。

【0038】

【実施例】本発明を更に詳細に説明するために、以下に、参考例、実施例及び比較例を示すが、これらの実施例は本発明の説明およびそれによって得られる優れた効果などを具体的に示すものであって、本発明の範囲を限定するものではない。

【0039】

【参考例】

ブロック共重合体の製造。

本発明の実施例で使用するブロック共重合体は、次のようにして製造した。

（ブロック共重合体A）ジャケットと攪拌機の付いた40Lステンレス製反応器を十分に窒素置換した後、シクロヘキサン17, 600g、テトラヒドロフラン5.3g、スチレン（第1スチレンと称する）480gを仕込み、ジャケットに温水を通し、内容物を約70℃に設定した。この後、n-ブチルリチウム（シクロヘキサン溶液）を適量添加し、第1スチレンの重合を開始した。第1スチレンがほぼ完全に重合してから5分後に、ブタジエン（1, 3-ブタジエン）を2, 240g添加して、重合を継続し、ブタジエンがほぼ完全に重合して最高温度に達してから10分後に、再度、スチレン（第2スチレンと称する）を480g添加して重合を続け、第2スチレンがほぼ完全に重合してから更に15分間保持して重合を完結させた後、使用したn-ブチルリチウム1モル当たり3モルの水を加えて活性種を完全に失活させ、スチレン30重量%のA-B-A構造のブロック共重合体を得た。

【0040】（ブロック共重合体B）ジャケットと攪拌機の付いた40Lステンレス製反応器を十分に窒素置換した後、シクロヘキサン17, 600g、テトラヒドロフラン5.3g、スチレン960gを仕込み、ジャケットに温水を通し、内容物を約65℃に設定した。この後、n-ブチルリチウム（シクロヘキサン溶液）を適量添加し、スチレンの重合を開始した。スチレンがほぼ完全に重合してから5分後に、ブタジエン（1, 3-ブタジエン）を2, 240g添加して、重合を継続し、ブタジエンがほぼ完全に重合して最高温度に達してから10分後に、四塩化ケイ素を、使用したn-ブチルリチウムの1/4当量添加して、スチレン含有量30重量%の(A-B)₄-Si構造のブロック共重合体を得た。

【0041】また、安定剤類としては以下のものを用いた。

AO-1: 2, 4-ビス (n-オクチルチオメチル) -6-メチルフェノール

AO-2: 3, 9-ビス- {2- [3- (3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオニルオキシ] -1-1-ジメチルエチル} 2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ [5, 5] ウンデカン
AO-3: 2-tert-アミル-6- [1- (3, 5-ジ-tert-アミル-2-ヒドロキシフェニル) エチル] -4-tert-アミルフェニルアクリレート

【0042】AO-4: 2-tert-ブチル-6- (3'-tert-ブチル-5'-メチル-2'-ヒドロキシベンジル) -4-メチルフェニルアクリレート
AO-5: テトラキス- [メチレン-3- (3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] -メタン

AO-6: 2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール

AO-7: ペンタエリスリトール-テトラキス- (β-

ラウリルチオプロピオネート

AO-8: トリス(ノニルフェニル) フォスファイト
【0043】

【実施例1～5、比較例1～6】参考例に示したブロック共重合体A溶液中に表1及び表2に示す安定剤(AO-1～AO-6)を各々所定量添加し、スチームストリッピングすることにより溶媒を除去、脱水後、引き続き熱ロール(110℃)により乾燥させた。乾燥後、熱ロール上で第1表に示すリン系化合物AO-8を添加し、本発明及び比較例のサンプルを作製した。

【0044】得られた重合体はMI(G)が3g/10分のブロック共重合体であった。これらサンプルの加熱試験、長期貯蔵試験及びラボ・プラストミル混練試験を行った。なお、加熱試験は、サンプルの一部(5g)を内容積30ccの円筒型のガラスサンプルびんに詰め、上部をアルミ箔で覆った後、ギヤ・オープン(タバイエスペック社製GPHH-100型)中、180℃で静置し、加熱後のサンプルの色観察及びトルエン不溶分の測定を行った。

【0045】長期貯蔵試験は、貯蔵時の耐変色性を確認するために、茶封筒にサンプルを300g程度詰め、12ヶ月間貯蔵後の色の確認を行った。これら加熱試験及び長期貯蔵試験の結果を表1に示した。

【0046】本発明のブロック共重合体は、加熱時の耐変色性とゲル抑制の効果のバランスの良いことが分かる。また、長期貯蔵時における耐変色(耐黄変)性につ

いても優れており、倉庫等での長期貯蔵時において、商品イメージ等を損ねる問題も解消される。ラボ・プラストミル混練試験による結果を表2に示した。

【0047】実施例1、2と比較例3、5及び実施例3、5と比較例3に示すように、本発明で限定する特定のフェノール系安定剤を組み合わせたブロック共重合体は、ゲル抑制の効果が高いことが分かる。

【0048】

【実施例6と比較例7、8及び実施例7と比較例9、10】実施例に示したブロック共重合体B溶液中に、表3に示すAO-1及びAO-2を各々所定量添加し、スチームストリッピングすることにより溶媒を除去し、脱水後、引き続き熱ロール(110℃)により乾燥させた。乾燥後、熱ロール上で表3に示す残りの安定剤AO-4、AO-6及びAO-8を各々所定量添加し、本発明及び比較例のブロック共重合体サンプルを作製した。得られた重合体は、MI(G)が8g/10分のブロック共重合体であった。

【0049】これらサンプルのラボ・プラストミル混練試験を行った。その結果得られたゲル化ピーク時間を表3に示した。本発明で規定するフェノール系安定剤を組み合わせたブロック共重合体は、ゲル化抑制の効果が高いことが分かる。

【0050】

【表1】

			実 施 例		比 較 例	
			1	2	1	2
安定剤配合量 (注1)	AO-1		0.02	0.05	0	0
	AO-2		0.5	0.5	0.5	0.5
	AO-3		0	0	0	0.05
	AO-5		0	0	0	0
	AO-6		0	0	0	0
	AO-8		0.5	0.5	0.5	0.5
加熱試験 180℃ (注2)	2時間	色	◎	◎	○～△	○～△
	経過	トルエン不溶分 (wt%)	6	2	19	17
	10時間	色	△	△	△	△
	経過	トルエン不溶分 (wt%)	34	28	59	53
長期貯蔵(12ヶ月)後の色			白	白	白	白

【0051】

【表1'】

			実 施 例		比 較 例			
			3	4	3	4	5	6
安定剤配合量 (注1)	AO-1		0.2	0.2	0	0	0	0.3
	AO-2		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	AO-3		0	0.2	0.2	0	0	0
	AO-5		0	0	0	0.2	0	0
	AO-6		0	0	0	0	0.2	0
	AO-8		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
加熱試験 180℃ (注2)	2時間	色	◎	◎	○	○	○	○
	経過	トルエン不溶分 (wt%)	0	0	12	11	10	0
	10時間	色	△	△	△	△	△~×	×
	経過	トルエン不溶分 (wt%)	18	16	40	38	38	14
長期貯蔵(12ヶ月)後の色			白	白	白	淡黄	黄	白

(注1) 安定剤の配合量は、ブロック共重合体100重量部に対する配合割合(重量部)を示す。

(注2) 1 加熱後の判定

◎・・・無色(白色)又は殆ど変色なし。

○・・・淡黄～黄、△・・・淡茶、×・・・茶～濃茶

2 トルエン不溶分(wt%)

加熱後の該組成物1gをトルエン100gに溶解し、100メッシュ金網でこして金網の残留物を乾燥後、トルエン不溶分として産出した。

【0052】

【表2】

		実施例		比較例		実施例		比較例
		1	2	1	2	3	5	3
安定剤配合量 (注1)	AO-1	0.02	0.05	0	0	0.2	0.2	0
	AO-2	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	AO-3	0	0	0	0.05	0	0	0.2
	AO-8	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
ラボ・プラフトミル 混練試験 (注3)	(条件I) ゲル化ピーク時間(分)	9	15	6	7	55	48	15
	(条件II) ゲル化ピーク時間(分)	20	34	10	16	>100	>100	40

【0053】(注3) ラボ・プラフトミル混練条件

混練機：東洋精機社製 LPM-2500-200 (ミキサ-75)

1 条件I サンプル量：50g

混練条件：190℃で30分間10rpm余熱混練後、

120rpmに回転数を上げて測定。

2 条件II 条件1と同様の方法で窒素雰囲気下で混練実施。

【0054】

【表3】

		実施例	比較例		実施例	比較例	
		6	7	8	7	9	10
安定剤配合量 (注1)	AO-1	0.02	0	0	0.2	0	0
	AO-2	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	AO-4	0.2	0.2	0.2	0.2	0.4	0.2
	AO-7	0	0	0.02	0	0	0.2
	AO-8	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
ラボ・プラストミル 混練試験 (注3)	(条件I) ゲル化ピーク時間 (分)	22	15	16	54	26	30

【0055】

【発明の効果】本発明のブロック共重合体組成物は、長期貯蔵時の耐変色性や高温加熱下における物性の安定性に優れ、ゲル状物質の発生を抑制する効果が高い。それらの特徴を生かして、各種用途、例えば粘接着剤の素

材、熱可塑性樹脂の改質材、履物の素材、アスファルトの改質材、電線ケーブルの素材、電気製品、自動車部品、工業部品、家庭用品、玩具等の素材などに利用できる。

【手続補正書】

【提出日】平成3年3月15日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項1

【補正方法】変更

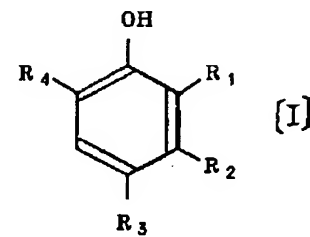
【補正内容】

【請求項1】 (a) 少なくとも1個のモノアルケニル芳香族化合物を主とする重合体セグメントと少なくとも1個の共役ジエンを主とする重合体セグメントを有し、モノアルケニル芳香族化合物含有量が5～95重量%であるブロック共重合体または該ブロック共重合体と熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体との混合物、

・・・100重量部

(b) 下記一般式で示されるフェノール系化合物である安定剤、・・・0.005～0.2重量部

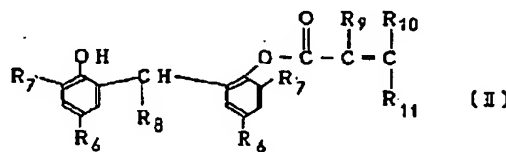
【化1】



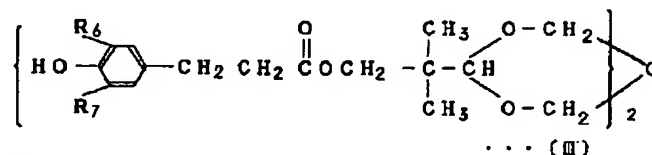
(式中、 R_1 及び R_3 は $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{R}_5$ であり、 R_5 は炭素原子数1～18のアルキル基を表す。 R_2 は水素原子又はメチル基を表す。 R_4 は炭素原子数1～8のアルキル基又は炭素原子数5～12のシクロアルキル基を表す。)

(c) 下記一般式【II】、【III】で示されるフェノール系化合物から選ばれる少なくとも1種の安定剤、・・・0.05～2.0重量部

【化2】



又は、



(上式において、 R_6 は炭素原子数1～18のアルキル

基であり、 R_7 はtert-ブチル基又はtert-ア

ミル基又はシクロヘキシル基であり、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 及び R_{11} は同一又は異なり、そして各々、水素原子又は炭素原子数1～18のアルキル基を示す。)からなることを特徴とする、熱安定性及び長期貯蔵時の耐変色性に優れたブロック共重合体組成物。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

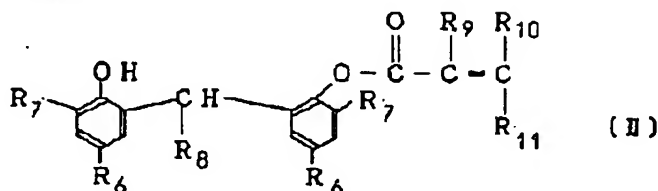
【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

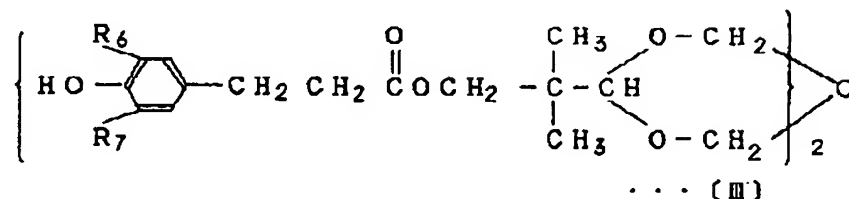
【補正内容】

【0011】

【化2】



又は、



【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正内容】

【0026】炭素原子1～8としての置換基 R_4 は、メチル基、エチル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等が挙げられるが、好ましくは、メチル基、又は*tert*-ブチル基である。炭素原子5～12のシクロアルキル基としての置換基 R_4 は、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオキシル基等が挙げられるが、好ましくはシクロヘキシル基である。一般式〔I〕で示されるフェノール系化合物の具体例としては、2,4-ビス(*n*-オクチルチオメチル)-6-メチルフェノール、2,4-ビス(*n*-ドデシルチオメチル)-6-メチルフェノール、2,4-ビス(フェニルチオメチル)-3-メチル-6-*tert*-ブチルフェノールなどが挙げられる。最も好ましくは、2,4-ビス(*n*-オクチルチオメチル)-6-メチルフェノールである。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正内容】

【0028】一般式〔II〕、〔III〕で示されるフェノール系化合物の具体例としては、2-*tert*-アミル-6-[1-(3,5-ジ-*tert*-アミル-2-ヒドロキシフェニル)エチル]-4-*tert*-アミ

ルフェニルアクリレート、2-*tert*-ブチル-6-(3'-*tert*-ブチル-5'-メチル-2'-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2,4-ジ-*tert*-ブチル-6-(3',5'-ジ-*tert*-ブチル-2'-ヒドロキシベンジル)フェニルアクリレート、2,2'-エチリデン-4,6-ジ-*tert*-ブチルフェノール(4',6'-ジ-*tert*-ブチルフェニルアクリレート)、3,9-ビス{2-[3-(3-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]-1,1-ジメチルエチル}2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカンなどが挙げられる。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0036

【補正方法】変更

【補正内容】

【0036】本発明のブロック共重合体組成物は、ポリスチレン、耐衝撃性ポリスチレンなどのポリスチレン系樹脂、ABS樹脂、その他エンジニアリング樹脂などとブレンドして使用することも可能であり、更にポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂とブレンドして使用することも可能である。また、該ブロック共重合体組成物は、粘着付与剤樹脂やオイルと配合してなるホットメルト粘着剤用基材としても、更に、ストレータスファルト、ブローンアスファルト等とブレンドしても好適に使用することができる。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0043

【補正方法】 変更

【補正内容】

【0043】

【実施例1～5、比較例1～6】参考例に示したブロック共重合体A溶液中に表1及び表2に示す安定剤(AO-1～AO-6)を各々所定量添加し、スチームストリッピングすることにより溶媒を除去、脱水後、引き続き熱ロール(110℃)により乾燥させた。乾燥後、熱ロール上で表1に示すリン系化合物AO-8を添加し、本発

明及び比較例のサンプルを作製した。

【手続補正7】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0051

【補正方法】 変更

【補正内容】

【0051】

【表1'】

			実 施 例		比 較 例			
			3	4	3	4	5	6
安定剤配合量 (注1)	AO-1		0.2	0.2	0	0	0	0.3
	AO-2		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	AO-3		0	0.2	0.2	0	0	0
	AO-5		0	0	0	0.2	0	0
	AO-6		0	0	0	0	0.2	0
	AO-8		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
加熱試験 180℃ (注2)	2時間	色	◎	◎	○	○	○	○
	経過	トルエン不溶分 (wt%)	0	0	12	11	10	0
	10時間	色	△	△	△	△	△～×	×
	経過	トルエン不溶分 (wt%)	18	16	40	38	38	14
長期貯蔵(12ヶ月)後の色			白	白	白	淡黄	黄	白

(注1) 安定剤の配合量は、ブロック共重合体100重量部に対する配合割合(重量部)を示す。

(注2) 1 加熱後の判定

◎・・・無色(白色)又は殆ど変色なし。

○・・・淡黄～黄、△・・・淡茶、×・・・茶～濃茶

2 トルエン不溶分(wt%)

加熱後の該組成物1gをトルエン100gに溶解し、100メッシュ金網でこして金網の残留物を乾燥後、トルエン不溶分として算出した。

【手続補正8】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0052

【補正方法】 変更

【補正内容】

【0052】

【表2】

		実施例		比較例		実施例		比較例
		1	2	1	2	3	5	3
安定剤配合量 〔注1〕	AO-1	0.02	0.05	0	0	0.2	0.2	0
	AO-2	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0	0.5
	AO-3	0	0	0	0.05	0	0.5	0.2
	AO-8	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
ラボ・プラフトミル 混練試験 〔注3〕	(条件Ⅰ) ゲル化ピーク時間(分)	9	15	6	7	55	48	15
	(条件Ⅱ) ゲル化ピーク時間(分)	20	34	10	16	>100	>100	40

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0053

【補正方法】変更

【補正内容】

【0053】（注3）ラボ・プラフトミル混練条件

混練機：東洋精機社製 LPM-2500-200（ミ

キサー-B-75）

1 条件Ⅰ サンプル量：50g

混練条件：190℃で30分間10rpm予熱混練後、
120rpmに回転数を上げて測定。2 条件Ⅱ 条件Ⅰと同様の方法で窒素雰囲気下で
混練実施。

ガス流量：窒素1L/分